

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-308320

(43)Date of publication of application : 17.11.1998

(51)Int.Cl. H01F 41/16
G11B 5/39
H01L 43/12

(21)Application number : 09-114604

(71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD

(22)Date of filing : 02.05.1997

(72)Inventor : FUKUSHIMA KENSUKE
KAMEI KAZUTO

(54) PRODUCTION OF MAGNETORESISTIVE MEMBRANE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce an MR thin membrane with granular structure conveniently and enhance its magnetic resistive effect.

SOLUTION: A target containing Fe, Co and Ni, or one kind or more of oxide thereof, Ti, Al and oxide thereof or one kind or more of nitride thereof, is used to form a thin membrane on a substrate by the laser abrasion method. In this case, a ratio of total mole volume of Fe, Co and Ni to that of Ti and Al in the target is preferably 4/1 to 19/1.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-308320

(43) 公開日 平成10年(1998)11月17日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

H 0 1 F 41/16

H 0 1 F 41/16

G 1 1 B 5/39

G 1 1 B 5/39

H 0 1 L 43/12

H 0 1 L 43/12

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-114604

(22) 出願日 平成9年(1997)5月2日

(71) 出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 福島 謙輔

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住

友金属工業株式会社内

(72) 発明者 亀井 一人

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住

友金属工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 穂上 照忠 (外1名)

(54) 【発明の名称】 磁気抵抗効果膜の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 グラニューラー構造のMR薄膜に関し、磁気抵抗効果をより大きくしかつ簡便に製造する。

【解決手段】 Fe、Co、Ni、またはこれらの元素の酸化物の1種以上と、Ti、Al、これらの元素の酸化物、または窒化物の1種以上とを含むターゲットを用い、レーザーアブレーション法によって基板上に薄膜を形成させる。その際、ターゲットに含まれる、Fe、CoおよびNiの元素の合計のモル量と、TiおよびAlの元素の合計のモル量との比が、4/1から19/1までであることが望ましい。

膜としてバークロイを用い、その磁化方向の制御のため
に、さらにN1Znフエライトの非電導性強磁性体層を
レーザアブレーション法にて成膜する方法が、特開平
6-306929号公報に提示されている。実用上はこれらの膜
の他、絶縁層、磁気シールド膜等の膜も付加される。多
層構造の薄膜の場合、各層の膜厚を選定することによっ
て特性の制御が可能であるが、それぞれの膜厚は1~10n
mの極薄い層であり、すぐれた特性を得るには、積層数
を増やす必要があること、効果的な積層とするには各積
層膜の表面を平滑にしなければならぬこと等、製造上
に数多くの課題が残されている。

【0006】これに対してグラニューラー構造の場合、単
層でよいことから多層構造に比較して製造工程が単純で
あり、製造も容易と考えられる。しかしながら十分な性
能を得るためには種々の工夫が必要である。例えば、特
開平6-326377号公報にはAのマトリックスの中にN1
Feの強磁性粒子を分散させたGMR効果膜の発明が提
示されているが、AまたはBを添加した磁性相膜と
Aの膜とを数層以上積層させフェルールすることによっ
て磁性粒子を分散させた薄膜を製造しており、必ずしも
工程が単純とは言いがたい。

【0007】グラニューラー構造のGMR薄膜には、上述
の導電性の金属マトリックス中への強磁性粒子を分散さ
せたもの、他、非磁性絶縁体のマトリックス中に強磁性
体粒子を分散させたものがある。これはマトリックスが絶
縁体（金属に対して相対的に高抵抗の材料）の場合、強磁
性相との界面において、磁化によるスピンドル散乱で伝導電
子のトンネル効果が生じ、磁気抵抗効果が現れるもので
ある。

【0008】グラニューラー構造のMR薄膜の磁気抵抗効
果を高めるには、非磁性のマトリックス中に分散する強磁
性相粒子の大きさや形状、分散形態などの制御が必要で
ある。薄膜中に強磁性相粒子を分散させる方法は、スパ
ッタ法などによりFe、Ni、Coの強磁性体を含む均
一相の合金薄膜を基板上に成膜し、その後の焼鈍処理に
より、これらの元素の粒子を分離析出させる。この場
合、成膜時点においてはできるだけ均一な相となり、焼
鈍により十分に相分離してマトリックス相と強磁性相の
得られる元素種の組み合わせが、分散形態の制御を容易
にし、大きな磁気抵抗効果を得るのに好ましいと考えら
れる。しかしながら、非磁性金属元素と強磁性元素との
組み合わせの選定やその処理方法は、成膜時に十分均一
な相が得られなかったり、相互の固溶限が大きく焼鈍処
理による分離が困難であったり、容易に分離していてもで
きた強磁性相の磁化に要する磁場強度が高すぎたり、さら
には基板の元素が薄膜に拡散してくるなど、様々な影響
を及ぼし、所望の性能を有する薄膜の実現は容易ではな
い。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、グラ

【特許請求の範囲】
【請求項1】Fe、Co、Ni、またはこれらの元素の
酸化物の中の1種以上と、Ti、Al、これらの元素の
酸化物、または窒化物の中の1種以上とを含むタング
ステムを用い、レーザアブレーション法によって基板上に
薄膜を形成させることを特徴とするグラニューラー型磁気
抵抗効果膜の製造方法。

【請求項2】タングステムに含まれる、Fe、Coおよび
Niの元素の合計のモル量と、TiおよびAlの元素の
合計のモル量との比が、4/10から19/1までであること
を特徴とする請求項1のグラニューラー型磁気抵抗効果膜
の製造方法。

【0001】
【発明の属する技術分野】本発明は磁気抵抗効果膜、す
なわち高速で移動する超高密度磁気記録媒体から、書き
込まれた情報を電気信号として読みとる磁気ヘッド等の
磁気ヘッドに用いられる、磁気抵抗効果を有する薄膜
の製造方法に関する。

【0002】
【従来の技術】新しいバインダ材料として、近年、磁気
抵抗(MR: Magneto Resistance)効果を有する薄膜
が注目されている。MR効果とは、磁場を作用させると
電気抵抗値が変化する現象であるが、強磁性相の層が密
着した、または強磁性相粒子が埋め込まれた非磁性のマ
トリックスにて、従来より遥かに大きい磁気抵抗効果、
すなわち巨大磁気抵抗(GMR: Giant Magneto Resist
ance)効果の得られることが見出された。これを利用
すれば外部磁場の変化を電圧変化として取り出すことが
できる。

【0003】GMR効果を持つ磁気材料の形態として
は、薄膜、薄帯およびバルクの3種があるが、薄膜の場
合、きわめて小さな形状にできるので、コンピュータの
磁気ディスクの読み出し用磁気ヘッドとして好適であ
る。この薄膜としての構造は、主に二つに分けられる。
一つは、強磁性相の膜と非磁性相の膜とが交互に積層さ
れた多層構造の膜であり、もう一つは強磁性相の粒子が
非磁性相のマトリックス中に均一に分散したグラニュー
ラー構造の膜である。

【0004】多層構造でもグラニューラー構造でも、強磁
性相と非磁性相の界面において、伝導電子が強磁性相の
磁化によってスピンドルに依存する電子散乱の影響を受け、
電気抵抗の変化となって現れる。すなわち、情報が読み
込まれ磁化された移動する磁気記録媒体にこの薄膜を近
接させると、強磁性体が磁化されて磁気抵抗効果が得ら
れ、膜に電流を流しければ、磁気媒体の情報が電気信
号に変えられるのである。

【0005】これら多層構造、またはグラニューラー構造
の薄膜は、どちらについても様々な開発が進められてき
た。例えば多層構造では、導体層に接する強磁性のMR

ニューラー構造のMR薄膜に関し、その磁気抵抗効果をより大きくでき、かつ簡便に製造できる方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、製造が容易で、しかも効果の大きいグラニューラー構造のGMR薄膜について、その実用化の検討をおこなった。この薄膜の従来の製造方法は、非磁性のマトリックスとなる素地に、マトリックスと強磁性元素との合金をスパッタし、熱処理により、マトリックス中に強磁性の微細粒子を均一に分散させる、と言う手法を応用したものが多い。しかしながらこの方法では、多くの工数を要すること、強磁性粒子の密度を高めることが困難であること、およびマトリックスを非磁性絶縁体とするのは容易でないこと等の問題がある。これらの問題対処のため、基板上に薄膜を成膜する方法を種々検討の結果、レーザーアブレーション法の採用が最も効果的であることを見出したのである。

【0011】図1にレーザーアブレーション法の装置の概念図を示すが、ターゲットをレーザー照射により熔融蒸発させ、それを基板に蒸着させる。基本的には真空蒸着法と同じであるが、単位面積当たりの入射エネルギーを高くできるので、薄膜が蒸着材料であるターゲットの組成とほぼ一致するものが容易に得られ、ターゲット組成を調整することにより、所望の薄膜組成とすることができる。蒸発粒子は数eV〜数百eVのエネルギーを持ち、低い基板温度でも十分な成膜速度を有し、密着性にすぐれた高密度の高品質な膜が得られる。そして、高いエネルギーを持って蒸着することにより、基板に付着後に強磁性体の粒子化までおこなわせることができる。

【0012】このように、レーザーアブレーション法にて、ターゲット中に、強磁性相となるべき金属元素と、非磁性相となるべき金属やその酸化物または窒化物を混在させ、レーザーで照射して基板上に薄膜を蒸着させると、磁性相粒子が非磁性相マトリックスに分散した薄膜が得られる。そこで強磁性相をFe、Ni、Coの単独あるいは2種以上含む金属とし、非磁性相のマトリックスは種々の金属やその酸化物または窒化物を用いて薄膜を作製し、磁気抵抗効果を調査した結果、GMR効果の得られることがわかった。成膜後とくに熱処理などの加熱はおこなわず、成膜ままにて十分なGMR効果を得ることを目標に種々の材料を選別した結果、非磁性相マトリックスに、TiまたはAlの適用が最適であることが明らかになったのである。

【0013】レーザーアブレーション法にて高品質の薄膜を得るには、できるだけ高真空中で処理をおこなうことが望ましい。ことにTiまたはAlは酸素や窒素との親和力が強く、高温においては、通常の真空ポンプで排気した状態においてもまだ残存する酸素や窒素と反応し、安定な酸化物や窒化物を形成する傾向がある。そこ

でこれを利用して、減圧下の雰囲気中の酸素あるいは窒素の分圧を調整し、ターゲット材の元素を酸化または窒化させ、絶縁体のマトリックスとすることもできる。

【0014】このようなGMR膜の製造条件を種々検討した結果、磁気抵抗効果の大きさは、ターゲット材の構成元素の含有率に大きく依存していることが判明した。すなわち、TiまたはAlの元素と、Feなどの強磁性金属元素との含有比率がある特定範囲にあるとき、より大きな磁気抵抗効果が実現できる。グラニューラー型の薄膜の場合、その磁気抵抗効果は、磁性相粒子の粒径がより小さく、均一で、かつ密に分散しているほど大きいと考えられる。この得られた薄膜のマトリックスと強磁性相粒子の分散状態を調査したところ、その粒子径は大きすぎず、かつある程度以上の量が、マトリックス全体に均一に分散している場合、大きな磁気抵抗効果を示すことが明らかであった。

【0015】以上の知見に基づき、十分な効果の得られる限界を確認し、本発明を完成させた。本発明の要旨は次のとおりである。

【0016】(1) Fe、Co、Ni、またはこれらの元素の酸化物の中の1種以上と、Ti、Al、これらの元素の酸化物、または窒化物の中の一つ以上を含むターゲットを用い、レーザーアブレーション法によって基板上に薄膜を形成させることを特徴とするグラニューラー型磁気抵抗効果膜の製造方法。

【0017】(2) ターゲットに含まれる、Fe、CoまたはNiの元素の合計のモル量と、TiまたはAlの元素の合計のモル量との比が、4/1から19/1までであることを特徴とする、上記(1)のグラニューラー型磁気抵抗効果膜の製造方法。

【0018】なお、薄膜は、ガラスやセラミックスなどの基板上に形成させるが、基板は非磁性かつ非導電性のものであれば、とくに限定するものではない。また、通常用いられる薄膜の厚さは、2000〜10000nm程度の範囲である。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明の磁気抵抗効果膜の製造方法は、図1にその構造を概念的に示したレーザーアブレーション装置により、真空中でのターゲット材料の基板への蒸着によっておこなうものである。図1において、1は薄膜を生成させる基板の加熱用のヒーター、2は基板、3は真空減圧装置容器8内へ作業用ガスを導入する導入口、4は真空排気口である。減圧ないしは真空中で、基板2に対面して置かれたターゲット5にレーザー光7を照射することにより、ターゲットの材料が空間に放出されて、蒸発粒子6からなる雰囲気を構成し、基板2の上に蒸着する。

【0020】ここでターゲット5の材料は、Fe、Co、Ni、Feの酸化物、Coの酸化物、およびNiの酸化物からなる群から選んだ一種以上と、Ti、Al、

は、蒸着による成膜が安定して進行し、かつ基板材料に過熱など悪影響をおよぼさない範囲として、0.5〜20J/cm²が好ましい。ターゲットと基板の間隔は、望ましくは30〜100mmの範囲とする。30mmよりも接近しすぎると膜厚が不均一になり、100mmを超えると成膜速度が遅くなりすぎ、実用性に欠けるようになるからである。また、蒸着膜の付着強度や磁性粒子の分散形態を制御するため基板から不純物元素が拡散してくるので、加熱温度は150〜500℃とするのがよい。成膜時の真空度は悪くなる膜の密度低下や表面荒れなど好ましくない結果をもたらすので、1 Torrを十分下回る高真空とするのが望ましい。

【0026】

【実施例】ターゲット材として、強磁性金属元素のFe、CoまたはNiの粉末と、非磁性元素のTi、Al、SrまたはCaの粉末とを、含まれる元素のモル比(原子濃度比)が種々変わるように配合し、十分混合して直径15mm、厚さ5mmの円盤状に加工成形した。ターゲット中の元素のモル比は表1〜5に示す。

【0027】これらのターゲットを用い、レーザー光源としてはArFエキシマレーザー(波長193nm、パルス幅約20ns)、基板はガラスとし、基板上に厚さ目標3000nmの薄膜を蒸着させた。成膜条件は、レーザー照射エネルギー密度: 2 J/cm²、パルス繰り返し数: 2 Hz、雰囲気圧力: 0.05 Torr、基板温度: 300℃、ターゲット・基板間距離: 50mmとした。

【0028】比較のため、上記と同一の、非磁性元素がTiまたはAlであるターゲットを用い、高周波スパッタリング法により同じ厚さの薄膜を基板上に成膜した。スパッタリング条件は、高周波出力200 W、成膜ガス: Ar+10vol%、ガス圧力: 0.2 Torr、基板温度: 300℃である。

【0029】得られた薄膜は、1 PC分析によりその組成を確認し、磁気抵抗効果については直流4端子測定法により、磁場を印加しない場合と、2 kOe印加した場合との抵抗率を測定し、下式によりその変化率を求めた。

【0030】

$$\text{磁気抵抗変化率} = (\rho_0 - \rho_m) \times 100 / \rho_0$$

ρ_0 : 磁場のない場合の抵抗率

ρ_m : 磁場印加時の抵抗率

磁性粒子の平均粒径は、薄膜断面の透過型電子顕微鏡観察写真から求めた。これらの結果をあわせて表1〜5にまとめて示す。

【0031】

【表1】

Tiの酸化物または窒化物、およびAlの酸化物または窒化物、からなる群から選んだ1種以上とを含むものとす。前者の群は得られた薄膜にて強磁性相粒子となす。後者の群は非磁性相ワトリックスを構成する。

【0021】ターゲット中のFe、CoまたはNiは、金属でも酸化物でもよい。酸化物の形であっても高真空下では、レーザー照射によりターゲットから飛び出し基板に蒸着するまでに解離して金属状態になる。また、TiまたはAlが金属の形である場合には、これらの元素に合金化される。さらに、例えばFe-Ni合金のパラロイのような、とくに高透磁率の強磁性相を得たい場合は、これらの元素の存在比率を適宜選択すればよい。

【0022】TiまたはAlは金属の形でも、酸化物または窒化物の形でもよく、金属と酸化物や窒化物との混合物であってもよい。ワトリックスを金属の非磁性相とする場合、高真空でレーザーアブレーションをおこなう。しかし、酸化物や窒化物の絶縁体非磁性相とする場合、ターゲットは同じ組成のものをを用いてもよいが、金属の形として、雰囲気中1 Torrを下回る範囲にて酸化物または窒素を導入し、成膜中に酸化や窒化をおこなわせることもできる。

【0023】すぐれた磁気抵抗効果を得るためのターゲットの組成は、強磁性粒子となるFe、CoまたはNiの元素の合計のモル量と、非磁性ワトリックスとなるTiまたはAlの元素の合計のモル量との比が、4/1から19/1までの範囲である。この範囲よりも小さすぎても大きすぎても、十分な磁気抵抗効果がえられない。モル比が4/1を下回る場合、強磁性相粒子は径が小さくなるが、ワトリックスの量に比較して強磁性相の占める比率が低下してしまうので、膜の磁気抵抗効果が不十分となる。他方、19/1を超えて大きすぎる場合、すなわちTiまたはAlの非磁性相となる元素の量が強磁性相の量となる元素の量に比して、少なくなりすぎる場合に磁気抵抗効果が低いのは、得られた膜の磁性相の粒子の径が大きくなりすぎたり、強磁性相が粒子の形態を取らなくなってしまうからである。

【0024】ターゲット材は、目的とする薄膜が得られる組成になっておれば、とくにその形態は問わないが、原料粉末を所要組成に配合し加工成形するか、さらに焼結をおこなって用いるとよい。

【0025】レーザーアブレーションの実施に際し、レーザー光源としては炭酸ガスレーザー、固体レーザー、エキシマレーザー等が利用でき、連続発振でもパルス発振でもよい。パルス発振型レーザーを使用する場合は、成膜速度の制御を容易にできる点から、1〜100 Hzの発振周波数とするのがよい。レーザーの照射エネルギー密度

表 1

試料 番号	ターゲット 組成比 (原子濃度比)	レーザー アブレーション法		スパッタリング法	
		平均粒径 (nm)	磁気抵抗 変化率 (%)	※ 平均粒径 (nm)	磁気抵抗 変化率 (%)
1	Fe:Ti= 1:1	6	0.08	690	≤ 0.01
2	Fe:Ti= 2:1	9	0.14	820	0.04
3	Fe:Ti= 3:1	18	0.58	980	0.01
4	Fe:Ti= 4:1	30	1.23	890	0.05
5	Fe:Ti= 5:1	48	1.58	*	< 0.01
6	Fe:Ti=10:1	65	2.92	*	< 0.01
7	Fe:Ti=15:1	80	2.45	*	< 0.01
8	Fe:Ti=19:1	120	1.99	*	< 0.01
9	Fe:Ti=20:1	840	0.90	*	< 0.01
10	Co:Ti= 1:1	3	0.15	590	≤ 0.01
11	Co:Ti= 2:1	10	0.19	760	0.05
12	Co:Ti= 3:1	21	0.88	990	0.08
13	Co:Ti= 4:1	30	1.88	1090	0.14
14	Co:Ti= 5:1	53	2.13	1050	0.19
15	Co:Ti=10:1	68	2.42	*	< 0.01
16	Co:Ti=15:1	105	2.95	*	< 0.01
17	Co:Ti=19:1	240	1.79	*	< 0.01
18	Co:Ti=20:1	550	0.27	*	< 0.01
19	Ni:Ti= 1:1	12	0.05	790	≤ 0.01
20	Ni:Ti= 2:1	18	0.19	860	0.03
21	Ni:Ti= 3:1	22	0.48	900	0.09
22	Ni:Ti= 4:1	58	1.18	*	< 0.01
23	Ni:Ti= 5:1	83	2.83	*	< 0.01
24	Ni:Ti=10:1	109	2.62	*	< 0.01
25	Ni:Ti=15:1	200	2.90	*	< 0.01
26	Ni:Ti=19:1	350	1.65	*	< 0.01
27	Ni:Ti=20:1	670	0.80	*	< 0.01

※: *印は強磁性相粒子が確認できなかったもの。

[0032]

【表2】

【0033】
【表3】

※：*印は陽性相粒子が確認できなかったもの。

試料番号	ケーゲット 組成比	(原子数比)	レーザ アブレーション法		スパッタリング法	
			平均粒径 (nm)	酸化率 (%)	平均粒径 (nm)	※酸化抵抗 酸化率 (%)
28	Fe: Al = 1: 1	< 0.2	< 0.01	< 0.01	890	< 0.01
29	Fe: Al = 2: 1	2	0.09	0.09	760	0.67
30	Fe: Al = 3: 1	5	0.86	0.86	950	0.11
31	Fe: Al = 4: 1	20	2.36	2.36	870	0.15
32	Fe: Al = 5: 1	33	2.83	2.83	*	< 0.01
33	Fe: Al = 10: 1	60	2.92	2.92	*	< 0.01
34	Fe: Al = 15: 1	82	2.05	2.05	*	< 0.01
35	Fe: Al = 19: 1	96	2.92	2.92	*	< 0.01
36	Fe: Al = 20: 1	320	1.20	1.20	*	< 0.01
37	Co: Al = 1: 1	0.3	0.02	0.02	620	0.04
38	Co: Al = 2: 1	0.5	0.10	0.10	800	0.08
39	Co: Al = 3: 1	9	0.87	0.87	903	0.21
40	Co: Al = 4: 1	18	1.68	1.68	*	< 0.01
41	Co: Al = 5: 1	24	2.93	2.93	*	< 0.01
42	Co: Al = 10: 1	29	2.46	2.46	*	< 0.01
43	Co: Al = 15: 1	33	1.95	1.95	*	< 0.01
44	Co: Al = 19: 1	103	1.39	1.39	*	< 0.01
45	Co: Al = 20: 1	730	0.90	0.90	*	< 0.01
46	Ni: Al = 1: 1	0.6	< 0.01	< 0.01	420	0.02
47	Ni: Al = 2: 1	1.8	< 0.01	< 0.01	700	0.09
48	Ni: Al = 3: 1	4.2	< 0.01	< 0.01	633	0.28
49	Ni: Al = 4: 1	13	1.68	1.68	890	0.19
50	Ni: Al = 5: 1	24	2.33	2.33	820	0.66
51	Ni: Al = 10: 1	48	2.16	2.16	*	< 0.01
52	Ni: Al = 15: 1	80	1.75	1.75	*	< 0.01
53	Ni: Al = 19: 1	320	1.16	1.16	*	< 0.01
54	Ni: Al = 20: 1	890	0.70	0.70	*	< 0.01

表 2

表
11
3

試料番号	ターゲット組成比 (原子濃度比)	レーザーアブレーション法	
		※ 平均粒径 (nm)	磁気抵抗 変化率 (%)
55	Fe: Sr= 1: 1	1100	≤ 0.01
56	Fe: Sr= 2: 1	2000	0.06
57	Fe: Sr= 3: 1	*	< 0.01
58	Fe: Sr= 4: 1	*	< 0.01
59	Fe: Sr= 5: 1	*	< 0.01
60	Fe: Sr= 10: 1	*	< 0.01
61	Fe: Sr= 15: 1	*	< 0.01
62	Fe: Sr= 19: 1	*	< 0.01
63	Fe: Sr= 20: 1	*	< 0.01
64	Co: Sr= 1: 1	590	≤ 0.01
65	Co: Sr= 2: 1	760	0.05
66	Co: Sr= 3: 1	*	< 0.01
67	Co: Sr= 4: 1	*	< 0.01
68	Co: Sr= 5: 1	*	< 0.01
69	Co: Sr= 10: 1	*	< 0.01
70	Co: Sr= 15: 1	*	< 0.01
71	Co: Sr= 19: 1	*	< 0.01
72	Co: Sr= 20: 1	*	< 0.01
73	Ni: Sr= 1: 1	790	≤ 0.01
74	Ni: Sr= 2: 1	860	0.03
75	Ni: Sr= 3: 1	*	< 0.01
76	Ni: Sr= 4: 1	*	< 0.01
77	Ni: Sr= 5: 1	*	< 0.01
78	Ni: Sr= 10: 1	*	< 0.01
79	Ni: Sr= 15: 1	*	< 0.01
80	Ni: Sr= 19: 1	*	< 0.01
81	Ni: Sr= 20: 1	*	< 0.01

※: *印は強磁性相粒子が確認できなかったもの。

【0034】

【表4】

表
12
4

試料番号	ターゲット組成比 (原子濃度比)	レーザーアブレーション法	
		※ 平均粒径 (nm)	磁気抵抗 変化率 (%)
82	Fe: Ca= 1: 1	890	≤ 0.01
83	Fe: Ca= 2: 1	760	0.07
84	Fe: Ca= 3: 1	950	0.11
85	Fe: Ca= 4: 1	*	< 0.01
86	Fe: Ca= 5: 1	*	< 0.01
87	Fe: Ca= 10: 1	*	< 0.01
88	Fe: Ca= 15: 1	*	< 0.01
89	Fe: Ca= 19: 1	*	< 0.01
90	Fe: Ca= 20: 1	*	< 0.01
91	Co: Ca= 1: 1	620	0.04
92	Co: Ca= 2: 1	800	0.08
93	Co: Ca= 3: 1	903	0.21
94	Co: Ca= 4: 1	*	< 0.01
95	Co: Ca= 5: 1	*	< 0.01
96	Co: Ca= 10: 1	*	< 0.01
97	Co: Ca= 15: 1	*	< 0.01
98	Co: Ca= 19: 1	*	< 0.01
99	Co: Ca= 20: 1	*	< 0.01
100	Ni: Ca= 1: 1	420	0.02
101	Ni: Ca= 2: 1	700	0.09
102	Ni: Ca= 3: 1	533	0.28
103	Ni: Ca= 4: 1	*	< 0.01
104	Ni: Ca= 5: 1	*	< 0.01
105	Ni: Ca= 10: 1	*	< 0.01
106	Ni: Ca= 15: 1	*	< 0.01
107	Ni: Ca= 19: 1	*	< 0.01
108	Ni: Ca= 20: 1	*	< 0.01

※: *印は強磁性相粒子が確認できなかったもの。

【0035】

【表5】

試料番号	ターゲット組成比(原子濃度比)	[()]内は強磁性元素：非磁性元素]		※ 磁気抵抗 率 (%)	平均粒径 (nm)
		レーザー アブレーション法			
109	Fe : Co : Ti = 1 : 1 : 2 (1 : 1)	7	0.09	0.09	32
110	Fe : Co : Ti = 2 : 1 : 1 (3 : 1)	48	0.12	0.12	32
111	Fe : Co : Ti = 4 : 2 : 1 (6 : 1)	48	0.98	0.98	48
112	Fe : Co : Ti = 6 : 5 : 1 (11 : 1)	130	1.20	1.20	130
113	Fe : Co : Al = 5 : 3 : 2 (4 : 1)	78	0.56	0.56	78
114	Fe : Co : Al = 7 : 4 : 2 (11 : 2)	105	1.92	1.92	105
115	Co : Ni : Al = 2 : 5 : 1 (7 : 1)	80	0.45	0.45	80
116	Co : Ni : Al = 4 : 4 : 3 (8 : 1)	50	0.56	0.56	50
117	Co : Ni : Al = 8 : 5 : 1 (13 : 1)	240	0.90	0.90	240
118	Ni : Fe : Ti = 3 : 3 : 2 (6 : 1)	33	0.75	0.75	33
119	Ni : Fe : Ti = 6 : 7 : 3 (4 : 1)	90	0.89	0.89	90
120	Ni : Fe : Ti = 8 : 2 : 2 (5 : 1)	221	1.88	1.88	221
121	Ni : Fe : Ti : Al = 5 : 4 : 2 : 2 (9 : 4)	50	0.58	0.58	50
122	Ni : Fe : Ti : Al = 7 : 3 : 1 : 1 (5 : 1)	163	1.13	1.13	163
123	Ni : Fe : Ti : Al = 9 : 1 : 4 : 2 (5 : 3)	98	0.72	0.72	98
124	Fe : Co : Ti : Al = 2 : 2 : 1 : 1 (2 : 1)	25	0.50	0.50	25
125	Fe : Co : Ti : Al = 6 : 8 : 3 : 1 (7 : 2)	105	0.89	0.89	105
126	Fe : Co : Ti : Al = 7 : 2 : 1 : 2 (3 : 1)	80	0.67	0.67	80
127	Co : Ni : Ti : Al = 2 : 8 : 1 : 2 (10 : 3)	112	1.05	1.05	112
128	Co : Ni : Ti : Al = 6 : 10 : 3 : 1 (4 : 1)	218	1.59	1.59	218
129	Co : Ni : Ti : Al = 9 : 5 : 6 : 1 (2 : 1)	122	0.88	0.88	122

【0036】表1または2における、非磁性元素がT1またはA1のとき、レーザーアブレーション法によれば、ターゲットの強磁性金属元素の比率が増すほど、強磁性相粒子の平均粒径は大きくなる傾向を示す。一方、磁気抵抗変化率は、最も大きくなる最適のターゲットの組成比があることがわかる。これは、強磁性相粒子の平均粒径は小さい方が効果が大きい、その存在量が少ない場合は効果が十分発揮されないからである。同じ組成のターゲットを用いて、スパッタリング法にて成膜した場合の薄膜の調査結果では、大きな磁気抵抗効果は得られていない。これは、強磁性金属元素の比率が増すと、得られた薄膜にて独立した粒子とならないこともあるが、強磁性を示さない化合物になっていることもある。【0037】表3および表4は、非磁性元素としてSrまたはCaを用い、T1またはA1の場合と同じ条件のレーザーアブレーション法により成膜したものであるが、十分な磁気抵抗変化が得られていない。SrまたはCaも、T1またはA1と同様な安定な酸化物を作る。しかし、強磁性金属元素量の少ない範囲では、粒子が形成されてもその形が大きく、多い範囲では強磁性相と非磁性相との化合物相が生成するなどにより、十分な強磁性相粒子が得られない。

【0038】表5は、強磁性金属元素を複数種と、非磁性元素のT1またはA1が単独または両方を含有したターゲットを用いた結果である。この場合、傾向は必ずしも一義的ではないが、強磁性金属元素の合計と、非磁性元素の合計との原子濃度比が、本発明で定める範囲にあるとき、磁気抵抗変化が大きいくことが明らかである。【0039】本発明の方法によれば、磁気抵抗効果のより大きいグラニュー構造のMR薄膜を、簡便に製造することができる。【図面の簡単な説明】
【図1】薄膜の製造方法のレーザーアブレーション法の装置を、概念的に示した図である。

- 1 基板加熱用ヒーター
2 基板
3 ガス導入口
4 真空排気口
5 ターゲット材
6 蒸発粒子
7 レーザー光
8 装置容器

【図1】



